

A Mixed Matrix Membrane of Poly(4-methyl-1-pentyne) Filled with MIL 53 Particles and Its Application in Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gas Mixtures

Reza Abedini^{1,*} and Mohammadreza Omidkhah^{2,*}

1. Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box: 484, Babol, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 4 May 2015, accepted: 13 December 2015

ABSTRACT

The performance of poly (4-methyl-1-pentyne) as mixed matrix membrane (MMM) filled with MIL 53 particles was studied to separate mixtures of carbon dioxide and nitrogen. MIL 53 particles were added to the polymer matrix with 10, 20 and 30 weight percentages. The adsorption of CO₂ and N₂ gases by MIL 53 was evaluated and the adsorption data was analyzed by Langmuir equation. Structure and thermal/mechanical properties of prepared membranes were characterized by means of FTIR, SEM, TGA and elongation test. Moreover, the gas permeation properties of membranes were studied by measuring the permeation of pure CO₂ and N₂. Furthermore, for accurate understanding of the gas permeation properties of the membranes, diffusion and solution coefficient of gases in neat membrane and MMMs were calculated using modified time-lag method. The results from TGA analysis showed that the degradation temperature of MMMs was enhanced and increased to 348°C for membrane containing 30 wt% of MIL 53. The SEM images also illustrated a relatively uniform dispersion of particles with proper polymer/filler interfaces in the polymer matrix. The gas permeation results revealed that the permeability of both gases (especially CO₂) increased with increasing MIL 53 loading, in which the permeability of CO₂ increased from 98.74 Barrer in neat membrane to 217.65 Barrer in MMM containing 30 wt% filler. Moreover, calculation of CO₂/N₂ selectivity depicted that the selectivity enhanced from 16.66 to 22.70. Finally, the performance of MMMs was compared with Robeson's upper bound in CO₂/N₂ separation and results showed that the MMM having 30 wt% of MIL 53 took over the Robeson bound.

Keywords:

poly (4-methyl-1-pentyne),
MIL 53,
mixed matrix membrane,
CO₂/N₂ separation,
permeation.

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: abedini@nit.ac.ir, omidkhah@modares.ac.ir

غشای ماتریس ترکیبی پلی (۴-متیل-۱-پنتین) پر شده با ذرات MIL53 و کاربرد آن در جداسازی مخلوط کربن دی اکسید و نیتروژن

رضا عابدینی^{۱*}، محمد رضا امیدخواه^{۲*}

۱- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۴/۲/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۲،
صفحه ۱۳۸-۱۲۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، عملکرد غشای ماتریس ترکیبی پلی (۴-متیل-۱-پنتین) حاوی ذرات MIL 53 در جداسازی کربن دی اکسید از نیتروژن بررسی شده است. ذرات MIL 53 با مقادیر وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ به ماتریس پلیمری اضافه شدند. همچنین، قابلیت جذب گازهای CO₂ و N₂ به وسیله ذرات MIL 53 بررسی و داده‌های جذب به کمک معادله لانگمیر ارزیابی شدند. ساختار و خواص گرمایی و مکانیکی غشاهای حاصل با روش‌های FT-IR، SEM، TGA و آزمون کشش ارزیابی شد. همچنین، خواص گازتراوایی غشاهای حاصل به کمک گازهای خالص CO₂ و N₂ سنجیده شد. افزون بر این، برای درک دقیق‌تر خواص تراوایی غشاها ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری گازها در غشای پلیمری و غشاهای ماتریس ترکیبی محاسبه شد. نتایج TGA حاکی از بهبود دمای تخریب غشاهای ماتریس ترکیبی است، به طوری که دمای تخریب غشای حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات MIL 53 به ۳۴۸°C افزایش یافت. نتایج SEM نیز پخش نسبتاً یکنواخت ذرات در ماتریس پلیمری غشاها را به همراه فصل مشترک مناسب پلیمر-ذره نشان دادند. نتایج گازتراوایی نشان داد، تراوایی هر دو گاز (به ویژه CO₂) با افزایش درصد وزنی ذرات در غشا، افزایش یافت، به طوری که تراوایی CO₂ از ۹۸/۷۴ Barrer در غشای پلیمری به ۲۱۷/۶۵ Barrer در غشای حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات افزایش یافت. همچنین، محاسبه گزینش‌پذیری گازها حاکی از افزایش گزینش‌پذیری CO₂/N₂ از ۱۶/۶۶ به ۲۲/۷۰ بوده است. در نهایت، عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی با حد رابسون در جداسازی CO₂/N₂ مقایسه و نتایج بیانگر غلبه عملکرد غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات MIL 53 بر حد رابسون بوده است.

واژه‌های کلیدی

پلی (۴-متیل-۱-پنتین)،
MIL 53،
غشای ماتریس ترکیبی،
جداسازی CO₂/N₂،
تراوایی

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

abedini@nit.ac.ir, omidkhah@modares.ac.ir

مقدمه

امروزه، مشکلات ناشی از گرم شدن جو به وسیله گاز CO_2 تولید شده از سوختن سوخت‌های فسیلی از اهمیت ویژه‌ای در بحث‌های زیست‌محیطی برخوردار است. گاز خروجی حاصل از سوختن در صنایع شامل H_2O ، CO_2 ، SO_2 ، NO_x و HCl است که سهم عمده آن را CO_2 و N_2 تشکیل می‌دهند [۱،۲]. بنابراین، جداسازی CO_2 از این جریان اجتناب‌ناپذیر است. استفاده از غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی گازها، نظیر شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی CO_2 از جریان گاز دودکش دارای رشد چشمگیری بوده است. با وجود این، در اغلب غشاهای پلیمری، افزایش تراوایی گازها موجب کاهش گزینش پذیری شده که کاربردهای صنعتی این نوع غشاها را محدود می‌کند [۳،۴].

استفاده از غشاهای ماتریس ترکیبی حاصل شده از فاز پلیمری و افزودن ذرات متنوع معدنی به شبکه ماتریسی پلیمر، باعث بهبود عملکرد جداسازی گازی غشاهای پلیمری شده است. افزودنی‌های استفاده شده در غشاهای ماتریس ترکیبی به‌طور عمده به دو گروه ذرات نامتخلخل (مانند اکسیدهای فلزی) و متخلخل (مانند ژئولیت‌ها و غربالگرهای کربنی) دسته‌بندی می‌شوند [۵-۷].

چارچوب‌های فلزی-آلی (metal-organic framework, MOF) ذرات متخلخل و بلوری هستند که از یک کاتیون فلزی که با پیوندهای شیمیایی قوی به گروه‌های آلی متصل است، تشکیل شده‌اند. به واسطه سطح ویژه زیاد به همراه خواص جذبی مناسب، این ذرات در کاربردهایی نظیر ذخیره‌سازی گاز، جداسازی مولکولی و کاتالیزور مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ذرات از قابلیت خوبی در جداسازی گازها، به‌ویژه در صنایع انرژی و فناوری‌های زیست‌محیطی، برخوردارند [۷]. به‌تازگی استفاده از ذرات یادشده در ماتریس پلیمری و تهیه غشای ماتریس ترکیبی مدنظر قرار گرفته که با توجه به خواص هر یک از MOFها، عملکرد خوبی نشان داده‌اند [۷،۸]. استفاده از MOFهای جاذب CO_2 به‌ویژه در غشاهای پلیمری به واسطه گستردگی کاربرد آن‌ها نظیر شیرین‌سازی گاز، جداسازی CO_2 از جریان دودکش و خالص‌سازی هیدروژن از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده است.

MOFهای متنوعی خواص جذبی مناسبی را نسبت به CO_2 نشان داده‌اند. ذرات MIL 53 با فرمول شیمیایی $M(OH)(O_2C-C_6H_4-)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$) که ساختار آن متشکل از زنجیرهای آلی نامحدود است و چهاروجهی‌های $M_4(OH)_2$ متصل به گروه‌های دی‌کربوکسیلات را به اشتراک می‌گذارند، جداسازی ویژه‌ای نسبت به CO_2 در برابر CH_4 ، N_2 و H_2 در فرایندهای جذب نشان داده است [۹]. Zhang و همکاران [۱۰] اثر افزودن Cu-HFS-BIPY را به پلیمر

ماتریس ارزیابی کردند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تراوایی گازهای H_2 ، N_2 ، CO_2 و CH_4 و محاسبه گزینش‌پذیری‌های CO_2/CH_4 ، CO_2/H_2 و CH_4/N_2 حاکی از افزایش تراوایی گازها به واسطه افزودن MOF بوده، در حالی که به کاهش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و H_2/CO_2 منجر شده است. البته در این میان، گزینش‌پذیری CH_4/N_2 به دلیل جذب انتخابی CH_4 به وسیله Cu-HFS-BIPY افزایش یافته است. Basu و همکاران [۱۱] نتایجی را از عملکرد $Cu(BTC)_2$ در غشای ماتریس ارائه کردند. آن‌ها MOF را با مقادیر وزنی ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ به پلیمر اضافه کردند که حاصل آن افزایش تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 بوده است. همچنین نتایج حاصل از بررسی ساختار عرضی غشاها نشان داد، MOFها به‌طور همگن و یکنواخت در غشا پراکنده می‌شوند و از سازگاری نسبتاً خوبی با زنجیرهای پلیمری ماتریس برخوردارند.

Basu و همکاران [۱۲] در مطالعه دیگری عملکرد غشای ماتریس $MIL 53$ به واسطه افزودن ذرات $MIL 53$ را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، گزینش‌پذیری‌های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 با افزایش درصد وزنی ذرات $MIL 53$ بهبود می‌یابد که می‌تواند به دلیل جذب انتخابی CO_2 به وسیله ذرات $MIL 53$ باشد.

عابدینی و همکاران [۱۳] عملکرد غشای ماتریس ترکیبی پلی‌متیل پنتین (PMP) و $MIL 53$ را در جداسازی CO_2/H_2 ارزیابی کردند. آن‌ها ذرات $MIL 53$ را تا ۴۰٪ وزنی به پلیمر اضافه کردند که نتایج حاکی از بهبود تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/H_2 بوده است. غشای PMP حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات $MIL 53$ بهترین عملکرد را با داشتن تراوایی $24/91$ Barrer برای CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/H_2 برابر با $24/91$ در فشار ۸ bar نشان داد.

نعمت‌الهی و همکاران [۱۴] با افزودن Al_2O_3 تا ۳۰٪ وزنی به PMP خواص تراوایی غشای پلیمری را در جداسازی CO_2/CH_4 بهبود دادند. در ازای افزودن ذرات، تراوایی CO_2 و CH_4 افزایش یافت و به ترتیب به $27/95$ و $325/62$ Barrer رسید. بهترین عملکرد غشا در گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 مربوط به غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات PMP بوده است که گزینش‌پذیری برابر با $11/65$ را نشان داده است.

عابدینی و همکاران [۱۵] در مطالعه دیگری خواص گاز تراوایی غشای ماتریس ترکیبی $MIL 53/PMP$ را در جداسازی CO_2/CH_4 بررسی کردند. در غشای حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات MOF، تراوایی CO_2 و CH_4 به ترتیب $11/29$ و $227/65$ Barrer در فشار ۲ bar رسید که از مقادیر متناظر آن در غشای پلیمری PMP بیشتر بود. این بهبود تراوایی برای CO_2 بسیار چشمگیر است. همچنین، گزینش‌پذیری

ارزیابی شده و خواص گازتراوایی آن نیز با عبور گازهای CO_2 و N_2 بررسی شده است.

تجربی

مواد

پلی متیل پنتین (PMP) و ذرات MIL 53 (AI) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر به ترتیب به عنوان پلیمر و افزودنی استفاده شدند. کربن تتراکلرید (CCl_4) نیز با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت Merck تهیه و به عنوان حلال پلیمر استفاده شد.

دستگاهها و روشها

تهیه غشا

غشای پلیمری خالص با حل کردن ۵ wt٪ از PMP در CCl_4 به مدت ۲۴ h تهیه شد. برای تهیه غشاهای ماتریس ترکیبی، ابتدا ذرات افزودنی در CCl_4 به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۶ h پخش شد، سپس فرایند تهیه مانند غشای پلیمری خالص انجام گرفت. برای حصول اطمینان از پخش یکنواخت ذرات افزودنی در حلال، مخلوط مدنظر (حلال و افزودنی) به مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، PMP به مخلوط اضافه و کل مواد به مدت ۲۴ h با همزن مغناطیسی همزده شدند. برای خروج حبابهای احتمالی حین فرایند اختلاط، محلول نهایی در دمای محیط به مدت ۶ h درون گرمخانه قرار داده شد. محلول حباب زدایی شده روی صفحه صاف و مسطح تغلونی به کمک فیلم کش ریخته‌گری شد تا حلال موجود در لایه ریخته‌گری شده تبخیر شود. جدول ۱ ترکیب درصد هر یک از غشاهای ریخته‌گری شده را نشان می‌دهد. برای تبخیر آرام CCl_4 و جلوگیری از ایجاد هر گونه نقص حین فرایند شکل‌گیری غشا، ظرف شیشه‌ای باریکی روی لایه ریخته‌گری قرار گرفت. به لایه ریخته‌گری شده به مدت ۲۴ h در دمای محیط زمان داده شد تا تبخیر حلال به آرامی انجام گیرد. سپس، برای اطمینان از تبخیر تمام حلال، غشای شکل یافته به مدت ۶ h در دمای 50°C درون گرمخانه خلأ قرار گرفت.

سامانه اندازه‌گیری تراوایی

از سامانه حجم ثابت برای محاسبه تراوایی هر یک از گازهای CO_2 و N_2 بهره گرفته شد. طرح‌واره‌ای از این سامانه در شکل ۱ آمده است. این سامانه به دلیل تجمع گاز تراوا در حجمی ثابت و افزایش فشار گاز تراوا در واحد زمان و ثبت تغییرات فشار می‌تواند مقادیر دقیق‌تری

در فشار ۲ bar برابر با ۱۹/۲۸ بوده که به حد رابسون در جداسازی CO_2/CH_4 نزدیک شده است.

به‌طور عمده، مطالعات انجام شده درباره کاربرد MOFها در غشاهای ماتریس ترکیبی، در زمینه جداسازی گازهای CO_2 ، CH_4 و تا حدی H_2 بوده است. استفاده از این ذرات در غشاهای ماتریس ترکیبی می‌تواند در جداسازی CO_2 از گازهای حاصل از احتراق نیز کارایی مناسبی داشته باشد. Long و Bae اثر ذرات $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ را بر خواص گازتراوایی پلیمرهای PDMS و PEO در جداسازی CO_2/N_2 بررسی کردند. نتایج گزارش شده نشان‌دهنده جذب کاملاً گزینشی گاز CO_2 در غشاهای ماتریس ترکیبی نسبت به N_2 بوده است. همچنین، مقایسه عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی با حد رابسون بیانگر بهبود کارایی غشاها در ازای افزودن $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$ تا ۳۰٪ وزنی بوده است.

از عوامل مهم دیگری که به‌کارگیری غشاهای پلیمری در جداسازی CO_2 از گازهای احتراق را در اغلب موارد دچار مشکل کرده است، حجم زیاد گازهای خروجی از دودکش‌هاست. بنابراین، استفاده از فناوری غشایی در این باره در گام اول باید به سمت استفاده از پلیمرهایی باشد که تراوایی زیاد دارند. در گام بعدی نیز افزایش گزینش‌پذیری غشا نسبت به CO_2 مدنظر قرار می‌گیرد. بنابراین، استفاده از پلیمری با تراوایی ذاتی زیاد در این کاربرد ضروری است. پلیمرهایی مانند PTMSP، PTMGP و PMP تراوایی زیادی نسبت به گازهای میعان‌پذیر نظیر CO_2 دارند. این تراوایی شایان توجه به دلیل حجم آزاد زیاد این پلیمرهاست که قابلیت تراوایی مقدار بیشتری از گازها را فراهم می‌کند. در این میان، پلی(۴-متیل-۱-پنتین) (PMP) که با نام TPX نیز شناخته می‌شود، عضوی از خانواده پلی‌اولفین‌هاست که دارای خواص شایان توجهی نظیر چگالی کم، حجم آزاد زیاد، مقاومت شیمیایی خوب، پایداری گرمایی زیاد و تراوایی شایان توجه است [۱۴]. با توجه به خواص بیان شده، PMP از انتخاب‌های مناسب برای ساخت غشاهای جداسازی گاز است که با افزودن انواع ذرات به شبکه پلیمری آن می‌توان خواص گازتراوایی آن را بهبود داد.

با توجه به مطالب بیان شده و چگونگی عملکرد ذرات MIL 53 ماتریس‌های گوناگون پلیمری، هدف از این پژوهش ساخت غشای ماتریس ترکیبی با استفاده از ذرات MIL 53 برای جداسازی CO_2/N_2 است. به دلیل حجم زیاد جریان گازهای خروجی از دودکش که حاوی این دو گاز است، استفاده از پلیمری با تراوایی ذاتی زیاد، موجبات عملکرد هر چه بهتر غشای ماتریس ترکیبی را فراهم می‌کند. بنابراین، از پلی(۴-متیل-۱-پنتین) که دارای حجم آزاد حدود ۰/۲۸ بوده و از تراوایی زیادی نیز برخوردار است، به‌عنوان فاز پلیمری بهره گرفته می‌شود. ساختار غشاهای حاصل با روش‌های گوناگون شناسایی

در محدوده اعداد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و در حالت عبور استفاده شد. پایداری گرمایی غشاهای حاصل از روش گرماوزنسنجی (TGA) با دستگاه TGA-50, Shimadzu ارزیابی شد. در این آزمون، 20 mg از نمونه‌های انتخاب شده داخل دستگاه قرار گرفته و در عملیات گرمادهی از دمای 20°C تا 800°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند. برای ارزیابی خواص مکانیکی غشاهای، از آزمون کشش به وسیله دستگاه مدل dual column 3360 بهره گرفته شد که قابلیت اعمال نیرو و $5-50 \text{ kN}$ را دارد. نمونه‌ها با ابعاد $5 \times 1 \text{ cm}$ برش داده شده و در فرایند کشش قرار گرفتند. همچنین، برای بررسی ساختار غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی و نیز چگونگی پراکنده شدن ذرات MIL 53 در شبکه پلیمری غشا از میکروسکوب الکترونی پویشی مدل CamScan MV2300 بهره گرفته شد. آزمون BET براساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده به کمک سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (77 K) کار می‌کند. این سامانه براساس مقادیر اندازه‌گیری شده جذب و واجذب ماده می‌تواند سطح ویژه، حجم کلی حفره‌ها و میاگین اندازه حفره‌های ماده را محاسبه کند. دستگاه استفاده شده در این آزمون Belsorp mini II ساخت شرکت ژاپنی Bel Japan بوده است. افزون بر این، قابلیت ذرات MIL 53 در جذب گازهای N_2 و CO_2 برای بررسی هر چه دقیق‌تر خواص تراوایی غشاهای ماتریس ترکیبی ارزیابی شد. مقادیر جذب هر یک از گازها از فشار تقریبی صفر تا 10 bar و در دمای 303 K جمع‌آوری و داده‌های جذب به کمک معادله لانگمیر، طبق معادله (۱) ارزیابی

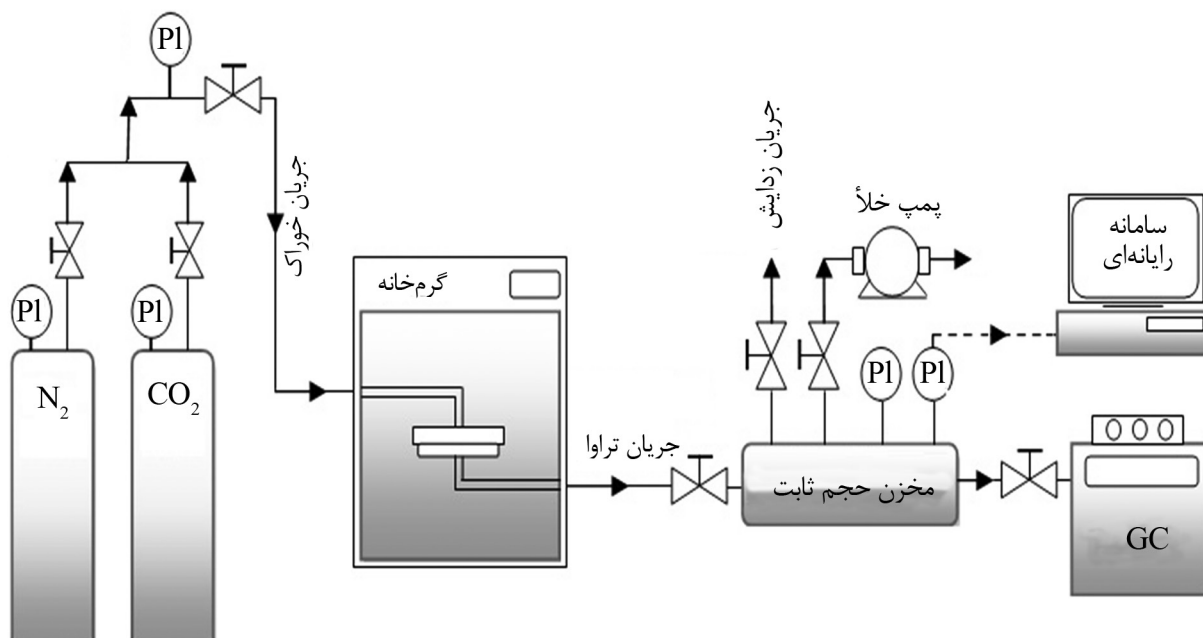
جدول ۱- ترکیب هر یک از محلول‌های ریخته‌گری برای ساخت غشاهای مدنظر.

حلال (%wt) CCl_4	پلیمر (%wt)		کد غشا
	MIL 53	PMP	
۹۵	۰	۱۰۰	M1
۹۵	۱۰	۹۰	M2
۹۵	۲۰	۸۰	M3
۹۵	۳۰	۷۰	M4

از تراوایی گازها را به دست دهد. ضمن اینکه با داشتن تغییرات فشار برحسب زمان و محاسبه ضریب نفوذ گازها، می‌توان ضرایب انحلال‌پذیری هر یک از گازها را نیز محاسبه کرد. سلول غشایی به شکل تخت و مدور است که سطح مقطع مفید آن $11/234 \text{ cm}^2$ و از فولاد زنگ‌نزن (AISI 316) ساخته شد. گاز مورد آزمون از مخزن وارد سلول غشایی شده و پس از عبور از آن به محفظه با حجم ثابت 110 cm^3 وارد می‌شود. تغییرات فشار گاز تراوش یافته در واحد زمان به کمک حسگر فشار با دقت 1 mbar ثبت می‌شود تا در نهایت تراوایی آن محاسبه شود.

شناسایی و بررسی خواص جذب گاز

برای بررسی پیوندهای شکل گرفته در ساختار شیمیایی غشاهای ماتریس ترکیبی از طیف‌سنج FTIR مدل Perkin Elmer-10.03.06



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از سامانه اندازه‌گیری تراوایی استفاده شده.

شدند:

مقدار y در معادله (۵) نیز از حاصل ضرب ضریب b (معادله لانگمیر) و P (فشار سمت خوراک گازی) به دست می آید.

$$\frac{p}{q} = \frac{p}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \quad (1)$$

نتایج و بحث

خواص غشاهای ماتریس ترکیبی

خواص غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی درصدهای متفاوت از ذرات MIL 53 در گزارش‌های به چاپ رسیده پیشین با جزئیات لازم شرح داده شده است [۴،۱۳،۱۵]. به طور خلاصه، نتایج طیف‌سنجی FTIR نشان داد، برهم‌کنش مناسب میان ذرات و ماتریس پلیمری برقرار شده است. همچنین، نتایج عکس‌برداری SEM حاکی از پخش مناسب ذرات در ماتریس پلیمری به همراه فصل مشترک مناسب و تقریباً عاری از حفره‌های غیرگزینشی، بوده است. نتایج ارزیابی TGA نیز بیانگر افزایش پایداری گرمایی غشاها بوده است. دمای تخریب غشای پلیمری PMP حدود 320°C بوده است که با افزایش درصد وزنی ذرات MIL 53 در ماتریس پلیمری تا ۳۰٪ وزنی، به 348°C افزایش یافت. دلایل تغییرات خواص غشاهای ماتریس ترکیبی در ازای افزایش درصد وزنی MIL 53 به تفصیل در منابع ذکر شده آمده است.

خواص مکانیکی غشای PMP و غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ wt٪ از ذرات MIL 53 از قبیل استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ در جدول ۲ آمده است. نتایج حاصل حاکی از کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در غشاهای ماتریس ترکیبی در ازای افزایش درصد وزنی ذرات افزودنی در شبکه ماتریسی غشاست. قطع زنجیرها (chain disruptions) و افزایش تنش در همسایگی ذرات تجمع‌یافته موجود در ماتریس پلیمری می‌تواند دو دلیل اصلی این پدیده باشد. برخلاف استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی، مدول یانگ در غشاهای ماتریس ترکیبی بهبود یافته است که می‌تواند به دلیل پخش یکنواخت ذرات افزودنی در شبکه پلیمری غشا باشد.

خواص جذب گاز ذرات

برای بررسی خواص جذب گاز ذرات افزودنی، هم‌دمای جذب گازهای CO_2 و N_2 از فشار تقریبی صفر تا ۱۰ bar در دمای K ۳۰۳ اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر جذب CO_2 به وسیله ذرات MIL 53 با افزایش فشار جذب به طور شایان توجهی افزایش یافته است. برهم‌کنش قوی میان بارهای مثبت Al مرکزی MOFها و چهارقطبی‌های CO_2 به جذب زیاد این گاز

در این معادله، p فشار جذب (kPa) و q مقدار گاز جذب شده برحسب mmol به ازای هر گرم جاذب است. از روش رگرسیون غیرخطی نیز برای محاسبه مقادیر q_m و b استفاده شد. حاصل ضرب q_m در b نیز طبق معادله (۲) ضریب قانون هنری را به دست می‌دهد:

$$K_H = q_m \times b \quad (2)$$

محاسبه تراوایی گازها و ضرایب نفوذ و انحلال پذیری

برای محاسبه مقادیر تراوایی گازهای خالص CO_2 و N_2 از معادله (۳) استفاده شد. این معادله مقادیر تراوایی را با توجه به سامانه حجم ثابت به دست می‌دهد [۱۶]:

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} \text{ VL}}{760 \text{ AT}[(P_0 \times 76)/14.7]} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (3)$$

در این معادله P تراوایی گاز (Barrer)، V حجم محفظه (cm^3)، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، T دمای آزمون (K)، P_0 فشار خوراک گازی ورودی به سامانه (psia) و dP/dt شیب تغییرات فشار تراوا برحسب زمان است.

برای بررسی هر چه دقیق‌تر آثار ناشی از وجود ذرات افزودنی بر نفوذ گازها در داخل غشا، استفاده از معادله‌ای لازم است که آثار ناشی از وجود ذرات MIL 53 را در نظر گیرد. به همین منظور، برای محاسبه ضرایب نفوذ هر یک از گازها در غشا از روش تأخیر زمانی اصلاح شده استفاده شد که Paul و Kemp ارائه کرده‌اند [۱۷]، طبق معادله‌های (۴) و (۵):

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \left[1 + \left(\frac{V_d}{V_p} \right) Kf(y) \right] \quad (4)$$

$$f(y) = \frac{6}{y^3} \left[\frac{1}{2} y^2 + y - (1-y) \ln(1+y) \right] \quad (5)$$

در این معادله‌ها، L ضخامت غشا (cm)، θ تأخیر زمانی (s)، V_d کسر حجمی افزودنی و V_p کسر حجمی شبکه پلیمری است. ثابت K نیز از متغیرهای معادله لانگمیر طبق معادله (۶) به دست می‌آید:

$$K = q_m b / K_H \quad (6)$$

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده رابطه لانگمیر برای مقادیر جذب شده CO_2 و N_2 .

جذب	گاز	q_m (mmol/g)	$10^3 \times b$ (kPa ⁻¹)
MIL 53	CO_2	۳/۸۴	۴/۲۷
	N_2	۰/۲۱	۱/۶۷

ترکیبی حاوی ۳۰ wt% از ذرات MIL 53 به ۹/۵۸ و ۲۱۷/۶۵ Barrer افزایش یافته است. با توجه به داده‌های جدول ۵ قطر سینتیکی CO_2 اندکی از N_2 کمتر است که موجب نفوذ بیشتر CO_2 نسبت به N_2 می‌شود. از سوی دیگر، میعان‌پذیری بیشتر CO_2 و برهم‌کنش آن با گروه‌های قطبی پلیمر موجب بیشتر شدن تراوایی این گاز نسبت به N_2 در غشای پلیمری خالص PMP می‌شود.

بهبود تراوایی CO_2 در مقایسه با N_2 در غشای ماتریس ترکیبی اثرپذیر از دو دلیل اصلی است که عبارت‌اند از [۱۱-۷،۹]:

۱- وجود ذرات MIL 53 باعث بیشتر شدن حجم آزاد غشا شده که بهبود نفوذ CO_2 را به واسطه قطر سینتیکی کمتر به همراه دارد.

۲- MIL 53 به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین CO_2 و Al^{3+} بسیار مستعد جذب CO_2 نسبت به N_2 است. برخلاف CO_2 ، وجود ذرات MIL 53 در ماتریس پلیمری اثر بسیار کمتری بر بهبود تراوایی N_2 داشته است. این افزایش نه‌چندان زیاد در تراوایی N_2 می‌تواند به دلیل جذب ضعیف این گاز به کمک MIL 53 و افزایش نفوذ در غشای ماتریس ترکیبی به دلیل افزایش حجم آزاد پلیمر باشد.

مقادیر گزینش‌پذیری معکوس CO_2/N_2 با افزایش درصد وزنی ذرات MIL 53 از ۱۶/۶۶ به ۲۲/۷۰ ارتقا یافته است. سه دلیل اصلی را می‌توان در این افزایش گزینش‌پذیری سهیم دانست که عبارت‌اند از: ۱- پلیمر PMP به علت داشتن حجم آزاد زیاد باعث می‌شود تا گازها به وسیله میعان‌پذیری غالب از غشا عبور کنند. بنابراین، وجود ذرات افزودنی در ماتریس پلیمری افزایش حجم آزاد غشا را به همراه داشته

جدول ۴- نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری مخلوط گازی CO_2/N_2 در فشار ۲ bar و دمای ۳۰°C.

گزینش‌پذیری CO_2/N_2	تراوایی (Barrer)*		افزودنی	غشا
	N_2	CO_2		
۱۶/۶۶±۰/۷۹	۵/۹۲±۰/۸۸	۹۸/۷۴±۲/۹۳	---	M1
۱۷/۹۲±۰/۹۶	۷/۲۳±۱/۲۱	۱۲۹/۶۲±۳/۲۴	MIL 53 (Al)	M2
۱۹/۳۱±۱/۰۸	۹/۰۴±۱/۲۴	۱۷۴/۶۷±۴/۱۲		M3
۲۲/۷۰±۱/۱۲	۹/۵۸±۱/۱۷	۲۱۷/۶۵±۳/۷۶		M4

(*Barrer = $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{-cm/cm}^2\text{.s.cmHg}$)

جدول ۲- اثر ذرات افزودنی بر خواص مکانیکی غشای PMP و تعدادی از غشاهای ماتریس ترکیبی.

غشا	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مدول یانگ (GPa)
M1	۱۳۰±۳	۱۱۷±۴	۳/۷۸±۰/۱۲
M2	۱۱۷±۲	۱۱۱±۳	۳/۹۴±۰/۳۴
M3	۱۱۳±۲	۱۰۲±۲	۴/۲۳±۰/۲۰
M4	۱۰۶±۴	۹۳±۳	۴/۳۹±۰/۲۱

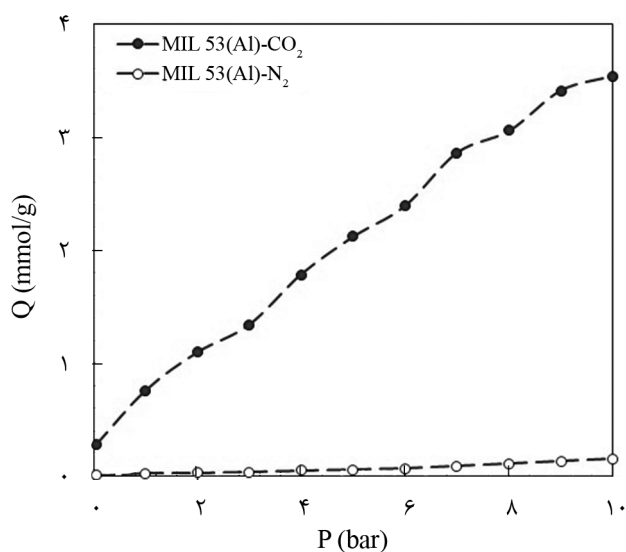
به‌وسیله ذرات منجر شده است [۲۳].

خواص جذب ذرات گازهای CO_2 و N_2 به‌وسیله ذرات MIL 53 استفاده از معادله لانگمیر ارزیابی شد. مقادیر q_m و b مربوط به معادله لانگمیر به همراه ثابت هنری (KH) به وسیله تحلیل رگرسیون داده‌های نشان داده شده در شکل ۲ به دست آمده که در جدول ۳ درج شده است.

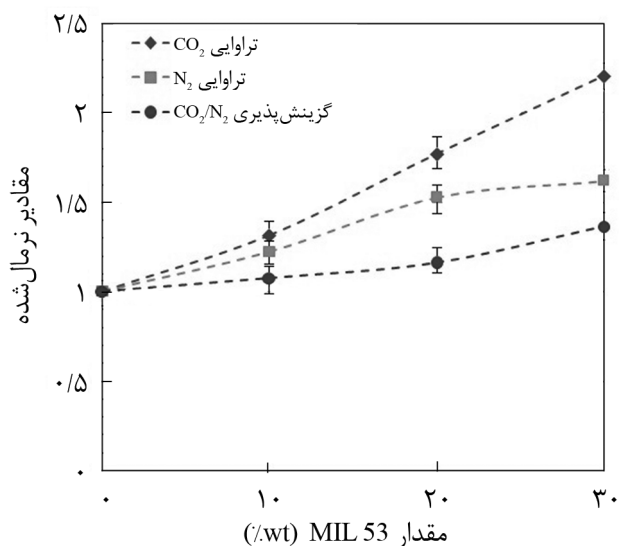
نتایج گاز تراوایی

تراوایی و گزینش‌پذیری

آزمون‌های گاز تراوایی در سه تکرار انجام شد که میانگین مقادیر تراوایی گازهای CO_2 و N_2 و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 در دمای ۳۰°C و فشار ۲ bar در جدول ۴ آمده است. با توجه به داده‌های جدول ۴، مقادیر تراوایی CO_2 با اختلاف زیادی از تراوایی N_2 بیشتر است. به‌عنوان مثال، در غشای خالص PMP، تراوایی گازهای CO_2 و N_2 به ترتیب ۵/۹۲ و ۹۸/۷۴ Barrer بوده در حالی که این مقادیر در غشای ماتریس



شکل ۲- هم‌دمای مقادیر جذب CO_2 و N_2 به‌وسیله ذرات MIL 53 در دمای ۳۰۳ K.



شکل ۳- مقادیر نرمال شده تراوایی هر یک از گازهای CO₂ و N₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂.

مثبت فلز Al مرکزی در MIL 53، باعث افزایش نقاط فعال برای جذب گاز CO₂ در پلیمر شده و این پدیده به همراه میعان پذیری زیاد CO₂، به افزایش انحلال پذیری CO₂ در غشای ماتریس ترکیبی می انجامد. همان طور که جدول ۶ نشان می دهد، ضریب نفوذ CO₂ در غشاهای ماتریس ترکیبی روندی نامنظم داشته و دچار افزایش و سپس کاهش شده است. به طور کلی، نفوذ گازها در پلیمر پیچیدگی زیادی دارد. وجود ذرات MIL 53 در شبکه پلیمری غشا موجب پیچ و خم دار شدن و به همراه آن طولانی تر شدن مسیر نفوذ گازها شده که در نتیجه ضریب نفوذ گاز CO₂ را این چنین دستخوش تغییرات می کند [۲۵، ۲۶]. با افزایش درصد وزنی ذرات MIL 53 از صفر تا ۱۰ wt٪ ضریب نفوذ CO₂ افزایش می یابد که می تواند به دلیل افزایش حجم آزاد پلیمر باشد. ولی، با افزایش بیشتر ذرات MIL 53 در شبکه پلیمری غشا، روند ضریب نفوذ CO₂ کاهش می شود.

جدول ۵- خواص گازهای بررسی شده در آزمون تراوایی [۲۴].

گاز	دمای بحرانی (K)	شعاع سیببکی (nm)	میعان پذیری (K)
CO ₂	۳۰۴/۲	۰/۳۳	۱۹۵
N ₂	۳۳/۲	۰/۳۶	۷۱

که شرایط را برای میعان پذیری بیشتر CO₂ فراهم می کند.
۲- جذب گزینشی گاز CO₂ نسبت به N₂ به وسیله ذرات افزودنی موجب تسهیل عبور گاز CO₂ شده که در نتیجه افزایش گزینش پذیری را نیز موجب می شود.

۳- از آنجا که تراوایی N₂ در غشا بسیار متأثر از نفوذ این گاز است، کمتر بودن ضریب نفوذ این گاز نسبت به CO₂ کاهش تراوایی این گاز را در مقابل CO₂ رقم زده و افزایش گزینش پذیری CO₂/N₂ را به همراه دارد.

شکل ۳ تفاوت عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی PMP/MIL 53 را نسبت به غشای پلیمری PMP در جداسازی CO₂/N₂ به خوبی نشان می دهد. مقادیر نرمال شده تراوایی هر یک از گازها به همراه گزینش پذیری CO₂/N₂ در این شکل آمده شده است.

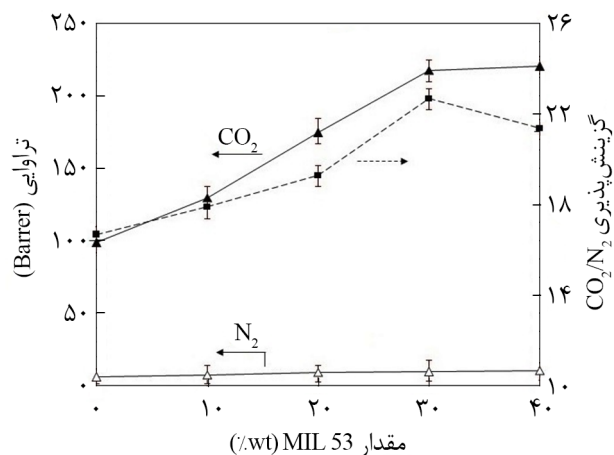
ضرایب نفوذ و انحلال پذیری در غشای متقارن

نفوذ و انحلال پذیری دو عامل اصلی اثرگذار بر انتقال گازها در غشاهای پلیمری و ماتریس ترکیبی هستند. به همین دلیل، برای درک بهتر خواص گاز تراوایی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی، ضرایب نفوذ پذیری و انحلال پذیری گازها با استفاده از معادله های (۴) تا (۸) محاسبه شده و در جدول ۶ آمده است.

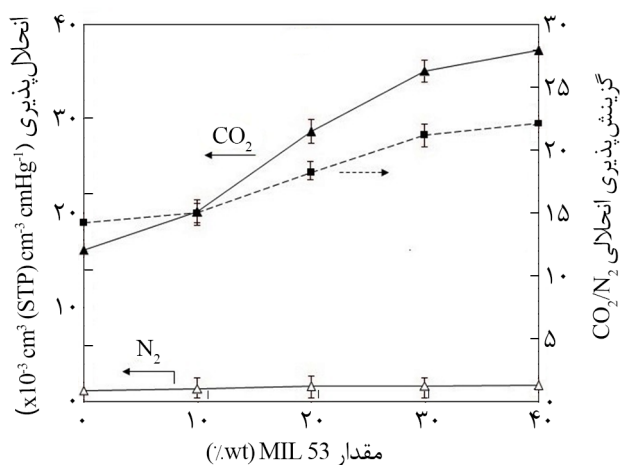
با توجه به جدول ۶، انحلال پذیری CO₂ با افزایش درصد وزنی MIL 53 در غشا افزایش می یابد. تمایل ذرات MIL 53 به جذب CO₂ به دلیل برهم کنش بین چهار قطبی های پایدار CO₂ و بارهای

جدول ۶- مقادیر انحلال پذیری و نفوذ گازها در غشاهای متقارن ساخته شده در ۳۰°C و فشار ۲ bar.

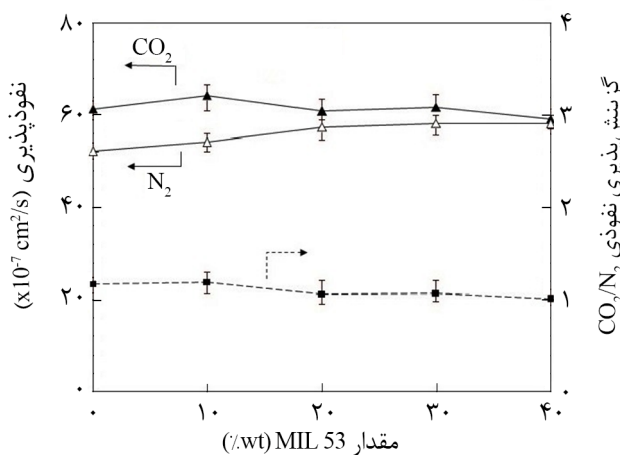
$\frac{D_{CO_2}}{D_{N_2}}$	$\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}$	ضریب نفوذ (10 ⁻⁸ m ² /s)		ضریب انحلال پذیری (10 ⁻³ cm ³ (STP) cm ⁻³ cmHg ⁻¹)		کد غشا
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	
۱/۱۷±۰/۰۵	۱۴/۲۳±۰/۸۷	۵۲/۲۰±۲/۷۴	۶۱/۳۷±۲/۵۵	۱/۱۳±۰/۰۷	۱۶/۱۰±۱/۲۴	M1
۱/۱۹±۰/۰۴	۱۵/۰۵±۰/۹۵	۵۴/۱۷±۲/۶۷	۶۴/۴۴±۲/۸۷	۱/۳۳±۰/۱۰	۲۰/۱۱±۲/۰۳	M2
۱/۰۶±۰/۰۷	۱۸/۲۱±۱/۰۶	۵۷/۵۲±۳/۲۱	۶۰/۹۶±۳/۰۲	۱/۵۷±۰/۰۹	۲۸/۶۵±۱/۷۸	M3
۱/۰۷±۰/۱۰	۲۱/۲۱±۱/۱۲	۵۸/۲۶±۲/۴۳	۶۱/۸۸±۲/۴۵	۱/۶۵±۰/۱۱	۳۵/۱۱±۲/۲۵	M4



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- مقادیر: (الف) تراوایی، (ب) ضرایب انحلال پذیری و (ج) ضرایب نفوذ هر یک از گازها به همراه گزینش پذیری‌های مربوط در غشاهای ماتریس ترکیبی برحسب درصد وزنی MIL 53.

ضریب نفوذ N_2 با افزایش درصد وزنی ذرات MIL 53 افزایش می‌یابد. از آنجا که نفوذ هر گازی در غشا، به شدت تابع اندازه مولکولی آن است، بنابراین با افزایش حجم آزاد پلیمر به دلیل وجود ذرات، گازهای بزرگ‌تری مانند N_2 برای نفوذ از پلیمر بیشتر از گازهای کوچک‌تری مثل CO_2 تحریک می‌شوند که افزایش ضریب نفوذ N_2 را نسبت به CO_2 منجر می‌شود [۲۷]. ضریب انحلال‌پذیری N_2 به‌واسطه افزودن ذرات MIL 53 مقدار اندکی بهبود یافته است. این افزایش ناچیز را می‌توان به جذب ضعیف N_2 به وسیله ذرات MIL 53 مربوط دانست که اندکی انحلال‌پذیری آن را بهبود بخشیده است. در نهایت می‌توان این چنین نتیجه گرفت، وجود ذرات MIL 53 در غشاها بیشتر بر ضریب انحلال‌پذیری CO_2 نسبت به ضریب نفوذ آن اثرگذار بوده و به‌واسطه افزایش حجم آزاد آن موجب بهبود نسبی ضریب نفوذ N_2 شده است. گزینش‌پذیری انحلالی (S_{N_2}/S_{CO_2}) با ازدیاد درصد وزنی ذرات MIL 53 افزایش یافته است که اثر اصلی را بر گزینش‌پذیری کلی می‌گذارد. مقادیر شایان توجه و افزایش گزینش‌پذیری انحلالی را می‌توان به دلیل وجود ذرات MIL 53 در ماتریس پلیمری دانست. این ذرات به دلیل جذب کاملاً انتخابی نسبت به CO_2 در مقابل N_2 موجب افزایش هر چه بیشتر گزینش‌پذیری انحلالی شده‌اند. در مقابل گزینش‌پذیری نفوذی (D_{N_2}/D_{CO_2}) از روند تقریباً ثابتی برخوردار است. البته با درک این نکته که در مقادیر ۱۰ و ۲۰٪ وزنی از ذرات MIL 53 گزینش‌پذیری نفوذی اندکی کاهش یافته است که به‌واسطه افزایش ضریب نفوذ N_2 در درصد‌های وزنی بیشتر نسبت به CO_2 است.

عملکرد جداسازی غشاها در درصد‌های وزنی بیشتر ذرات افزودنی

در ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی یکی از نکات مهم و شایان توجه، مقادیر افزودنی استفاده شده در ساخت غشا و درصد بهینه آن است. نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای ماتریس ترکیبی نشان داد، با افزودن ذرات MOF تا ۳۰ wt% به شبکه ماتریس PMP، مقادیر تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری‌های CO_2/N_2 افزایش یافته و عملکرد غشا بهبود می‌یابد. حال این پرسش مطرح می‌شود، عملکرد غشاها در درصد‌های وزنی بیشتر ذرات MOF چگونه خواهد بود؟ آیا روند بهبود تراوایی و گزینش‌پذیری همچنان ادامه خواهد داشت یا خیر؟ بنابراین برای بررسی این پدیده، غشاهای ماتریس ترکیبی با ۴۰٪ وزنی از ذرات MOF ساخته شد و مقادیر تراوایی هر یک از گازها در حالت خالص و گزینش‌پذیری‌های CO_2/N_2 محاسبه شد. شکل ۴ تغییرات تراوایی هر یک از گازها، گزینش‌پذیری کلی، گزینش‌پذیری انحلالی و گزینش‌پذیری نفوذی برحسب درصد وزنی

جدول ۷- مقایسه عملکرد چند غشای ماتریس ترکیبی در جداسازی CO₂/N₂.

مرجع	گزینش پذیری CO ₂ /N ₂	تراوایی CO ₂ (Barrer)	شرایط عملیاتی		درصد وزنی	افزودنی	پلیمر
			دما (°C)	فشار (bar)			
۲۹	۲۳/۷	۱۵۸/۴	۳۵	۴	۳۰	SAPO-34	Pebax
۳۰	۳۲/۱	۲۱/۲	۳۰	۶/۸	۱۰	ZIF-8	پلی اتر ایمید
۳۱	۲۷/۱	۱۳۵/۷	۳۵	۲	۹	CNT	BPPO
کار حاضر	۲۲/۷	۲۱۷/۶	۳۰	۲	۳۰	MIL-53	PMP

CO₂ افزایش یافته و در مقابل گزینش پذیری کاهش یافته و به ۲۱/۲ می‌رسد. به نظر می‌رسد، افزودن ۴۰٪ وزنی از MIL 53 به ماتریس پلیمری باعث هرچه سخت‌تر شدن زنجیرهای پلیمری می‌شود و ضریب نفوذ گازها، را به‌ویژه برای CO₂، کاهش می‌دهد که کاهش تراوایی را نیز به همراه دارد.

کارایی غشای ماتریس ترکیبی در جداسازی CO₂/N₂

جدول ۷ مقایسه‌ای میان عملکرد انواع غشای ماتریس ترکیبی در جداسازی CO₂/N₂ با غشای استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. طبق نتایج نشان داده شده، عواملی نظیر نوع پلیمر، ساختار ذرات و حتی شرایط عملیاتی بر تراوایی و گزینش پذیری غشای ماتریس ترکیبی مؤثرند. از غشای نشان داده شده در جدول ۷، غشای پایه پلی‌ایمیدی از گزینش پذیری بهتری برخوردار است، اما ضعف این نوع غشاها در تراوایی تا حدی استفاده از آنها را محدود کرده است. از این میان، غشای PMP تراوایی زیاد به همراه گزینش پذیری مناسبی را نشان می‌دهد.

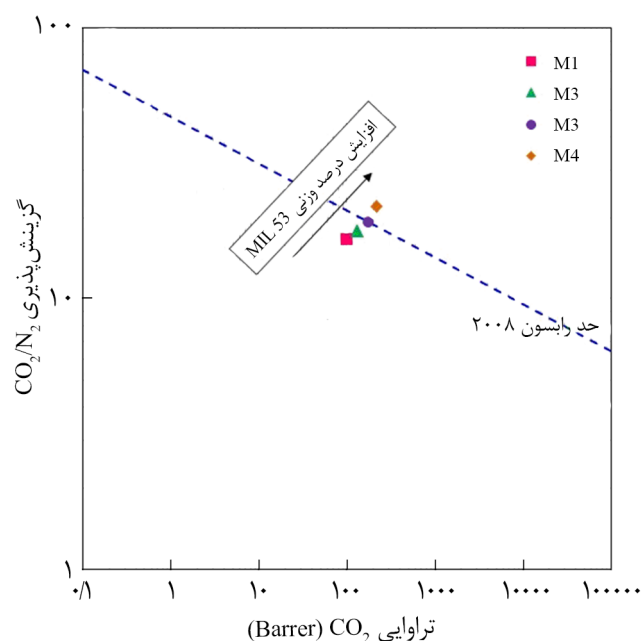
شکل ۵ عملکرد غشای ماتریس ترکیبی را در جداسازی CO₂/N₂ در مقایسه با حد رابسون [۲۸] نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، غشای M₁ و M₂ دارای عملکردی در محدوده کمتر حد رابسون هستند. افزایش درصد وزنی MIL 53 به ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی باعث شده است که عملکرد غشای M3 روی حد رابسون و در نهایت عملکرد غشای M4 از حد رابسون پیشی گیرد. نکته شایان توجه دیگر در عملکرد غشای ماتریس ترکیبی همسودن تغییرات تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ است.

نتیجه‌گیری

پلی(۴-متیل-۱-پنتین) و ذرات MIL 53 به ترتیب به‌عنوان فاز

ذرات MIL 53 از ۱۰٪ تا ۴۰٪ را در هر یک از غشاها نشان می‌دهد. در شکل ۴-الف، روند افزایش گزینش پذیری و تراوایی CO₂ تا ۳۰٪ وزنی از ذرات افزودنی همسو است. دلیل این همسودن سهم زیاد انحلال پذیری CO₂ در تراوایی آن است که در شکل ۴-ب نیز نشان داده شده است. این شکل بیانگر همسودن انحلال پذیری CO₂ و گزینش پذیری انحلالی است. همان‌طور که شکل ۴-ج نیز نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی ذرات MIL 53 مقادیر نفوذ CO₂ از روند افزایشی و سپس کاهشی برخوردار است. با توجه به این شکل می‌توان نتیجه گرفت، غشای ماتریس ترکیبی در جداسازی CO₂/N₂ براساس انحلال پذیری عمل کرده و عملاً نقش گزینش پذیری نفوذی را به حداقل رسانده است، زیرا مقادیر گزینش پذیری نفوذی از ۱/۱۷ به ۱/۰۷ رسیده است.

با افزایش مقدار MIL 53 از ۳۰٪ به ۴۰٪ وزنی مقادیر تراوایی



شکل ۵- عملکرد غشای PMP/MIL 53 در جداسازی مخلوط گازی CO₂/N₂ در مقایسه با حد رابسون.

۹۸/۷۴ Barrer در غشای PMP به ۲۱۷/۶۵ Barrer در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات MIL 53 افزایش یافت. همچنین، گزینش پذیری CO_2/N_2 از ۱۶/۶۶ به ۲۲/۷۰ به سبب وجود ذرات افزودنی افزایش یافت. در نهایت، مقایسه میان عملکرد غشای PMP/MIL 53 با حد رابسون در جداسازی CO_2/N_2 نشان داد، عملکرد غشای ماتریس ترکیبی توانست بر حد رابسون غلبه کند.

پلیمری و افزودنی در ساخت غشای ماتریس ترکیبی استفاده شد و کارایی آنها در عبور گازهای CO_2 و N_2 به همراه گزینش پذیری CO_2/N_2 ارزیابی شد. نتایج گاز تراوایی نشان داد، تراوایی CO_2 و N_2 به همراه گزینش پذیری CO_2/N_2 به واسطه افزودن ذرات MIL 53 افزایش یافتند و از مقادیر متناظر آن در غشای خالص پلیمری PMP بیشتر بوده‌اند. این افزایش تراوایی در CO_2 بسیار چشمگیرتر بوده و از

مراجع

- Guo Y., Zhao C., Li C., and Lu S., Application of PEI- $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$ for Capturing CO_2 from Flue Gas after Combustion, *Appl. Energy*, **129**, 17-24, 2014.
- Ebadi Amooghin A., Sanaeepour H., Moghadassi A., Kargari A., Ghanbari D., and Sheikhi Mehrabadi Z., Modification of ABS Membrane by PEG for Capturing Carbon Dioxide from CO_2/N_2 Streams, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 13851394-, 2010.
- Ahmad A.L., Jawad Z.A., Low S.C., and Zein S.H.S., A Cellulose Acetate/Multi-Walled Carbon Nano-tube Mixed Matrix Membrane for CO_2/N_2 Separation, *J. Membr. Sci.*, **451**, 55-56, 2014.
- Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Effect of Amine-Functionalized MIL-53 Metal Organic Frameworks on Performance of Poly(4-methyl-1-pentyne) Membrane in CO_2/CH_4 Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 131-147, 2015.
- Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., Effect of Sonochemical Synthesized TiO_2 Nanoparticles and Coagulation Bath Temperature on Morphology, Thermal Stability and Pure Water Flux of Asymmetric Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes Prepared via Phase Inversion Method, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, **18**, 385-398, 2012.
- Moghaddam F., Omidkhan M.R., Vashghani-Farahani E., Pedram M.Z., and Dorosti F., The Effect of TiO_2 Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-based Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 128-136, 2011.
- Ghaffari Nik O., Chen X.Y., and Kaliaguine S., Functionalized Metal Organic Framework-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *J. Membr. Sci.*, **413**, 48-61, 2012.
- Chen X.Y., Vinh-Thang H., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Amine-functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 6895-6906, 2012.
- Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Highly Permeable Poly(4-methyl-1-pentene)/ NH_2 -MIL 53 (Al) Mixed Matrix Membrane for CO_2/CH_4 Separation, *RSC Adv.*, **4**, 36522-36537, 2014.
- Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J., Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu-BPY-HFS, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181, 2008.
- Basu S., Cano-Odena A., and Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$] Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **362**, 478-487, 2010.
- Basu S., Cano-Odena A., and Vankelecom I.F.J., MOF-containing Mixed-Matrix Membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 Binary Gas Mixture Separations, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 31-40, 2011.
- Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Hydrogen Separation and Purification with Poly(4-methyl-1-pentyne)/MIL 53 Mixed Matrix Membrane Based on Reverse Selectivity, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 7897-7909, 2014.
- Nematollahi M.H., Saedi Dehaghani A.H., and Abedini R., CO_2/CH_4 Separation with Poly(4-methyl-1-pentyne) (TPX) Based Mixed Matrix Membrane Filled with Al_2O_3 Nanoparticles, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 657-665, 2016.
- Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., CO_2/CH_4 Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentyne/MIL 53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **27**, 337-351, 2014.
- Chen X.Y., Ghaffari Nik O., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Mixed Matrix Membranes of Aminosilanes Grafted FAU/EMT

- Zeolite and Cross-Linked Polyimide for CO₂/CH₄ Separation, *Polymer*, **53**, 3269-3280, 2012.
17. Paul D.R. and Kemp P., The Diffusion Time Lag in Polymer Membranes Containing Adsorptive Fillers, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **41**, 79-93, 1973.
 18. Ahnfeldt T., Gunzelmann D., Loiseau T., Hirsemann D., and Senker J., Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology, *Inorg. Chem.*, **48**, 3057-3064, 2009.
 19. Chen X.Y., Vinh-Thang H., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Amine-functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 6895-906, 2012.
 20. Samuel E.J. and Mohanb S., FTIR and FT Raman Spectra and Analysis of Poly(4-methyl-1-pentene), *Spectrochim. Acta.*, **60**, 19-24, 2004.
 21. Zhao J., Wang Z., Wang J., and Wang S., High-performance Membranes Comprising Polyaniline Nanoparticles Incorporated into Polyvinylamine Matrix for CO₂/N₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **403**, 203-215, 2012.
 22. Abedini R., Mousavi S. M., and Aminzadeh R., A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO₂ Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study, *Desalination*, **277**, 40-45, 2011.
 23. Finsy V., Ma L., Alaerts L., De-Vos D.E., Baron G.V., and Denayer J.F.M., Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework, *Microporous Mesoporous Mater.*, **120**, 221-227, 2009.
 24. Semsarzadeh MA. and Ghalei B., Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of Polyurethane-Silica/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **432**, 115-125, 2013.
 25. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide12-b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 337-348, 2013.
 26. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., and Nademi M., CO₂/CH₄ Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 17-28, 2010.
 27. Dorosti F., Omidkhan M., and Abedini R., Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2439-2448, 2014.
 28. Robeson L.M., The Upper Bound Revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400, 2008.
 29. Rabiee H., Meshkat Alsadat S., Soltanieh M., Mousavi S.A., and Ghadimi A., Gas Permeation and Sorption Properties of Poly(amide-12-b-ethyleneoxide) (Pebax1074)/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **27**, 223-239, 2015.
 30. Dai Y., Johnson JR., Karvan O., Sholl DS., and Koros WJ., Ultem/ZIF-8 Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for CO₂/N₂ Separations, *J. Membr. Sci.*, **401**, 76-82, 2012.
 31. Munirkhan M., Filiz V.G., Shishatskiy S., Rahman M.M., Lillepaerg J., and Abetz V., Enhanced Gas Permeability by Fabricating Mixed Matrix Membranes of Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes and Polymers of Intrinsic Microporosity (pim), *J. Membr. Sci.*, **436**, 109-120, 2013.